

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-038193

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

B01J 13/06
A61K 9/50
A61K 9/52
C01B 33/12
// C09B 67/08

(21)Application number : 11-214328

(71)Applicant : NIPPON MILLIPORE KK

(22)Date of filing : 28.07.1999

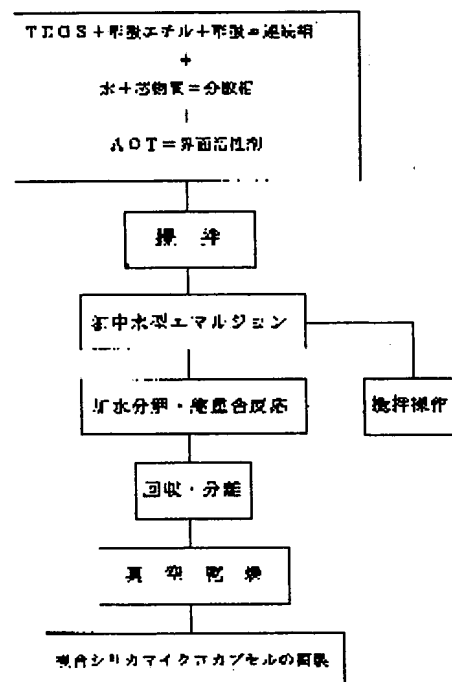
(72)Inventor : ONO HIDEO
ZUSHI WATARU
TAKAHASHI KOJI

(54) PRODUCTION OF COMPOSITE SILICA MICROCAPSULE, AND METHOD FOR CONTROLLING IMMOBILIZATION AND SLOW RELEASING ACTION OF CORE SUBSTANCE OF COMPOSITE SILICA MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method for producing a composite silica microcapsule encapsulating a core substance such as an org. compd. or an inorg. compd.

SOLUTION: A surfactant and a mixed soln. contg. a surfactant and the core substance and an assistant such as catalyst or surfactant, as required, previously added to water are added as a dispersed phase to a continuous phase obtained by incorporating tetraalkoxysilane as a reactant and an assistant such as catalyst added, as required, into a low-polarity org. solvent forming an interface with water to increase the mole ratio of water to surfactant, and the mixture is agitated to form a water-in-oil emulsion. Further, tetraalkoxysilane is hydrolyzed and polycondensed with the water-in-oil emulsion solubilizing water as a reaction field while adjusting the agitation to synthesize a silica microcapsule. Consequently, the core is encapsulated in the peripheral shell of the microcapsule and/or in the hollow part at the central part.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-38193

(P2001-38193A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 13/06		B 0 1 J 13/02	E 4 C 0 7 6
A 6 1 K 9/50		A 6 1 K 9/50	4 G 0 0 5
	9/52	9/52	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C
// C 0 9 B 67/08		C 0 9 B 67/08	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平11-214328

(22)出願日 平成11年7月28日(1999.7.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年2月25日
社団法人化学工学会発行の「化学工学会第64年会
(1999) 研究発表講演要旨集」に発表

(71)出願人 390041450

日本ミリポア株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72)発明者 小野 秀夫

山形県米沢市下花沢1丁目13-12

(72)発明者 関司 弥

山形県米沢市八幡原2丁目4736番3号 日

本ミリポア株式会社米沢工場内

(72)発明者 高橋 幸司

山形県米沢市松が岬3丁目1-21

(74)代理人 100103698

弁理士 大津 洋夫

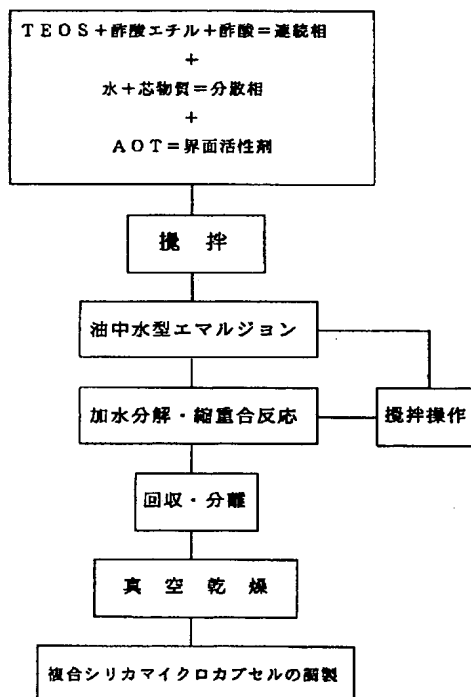
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合シリカマイクロカプセルの製造方法と複合シリカマイクロカプセルの芯物質の固定化と徐放作用の制御方法。

(57)【要約】 (修正有)

【課題】有機化合物や無機化合物などの芯物質を内包した複合シリカマイクロカプセルの製造方法を提供する。

【解決手段】水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した触媒などの補助剤を含有させてなる連続相に、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した触媒または界面活性剤などの補助剤を含む混合溶液を分散相として加えて、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、さらに攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応させてシリカマイクロカプセルを合成し、それによって前記芯物質が当該シリカマイクロカプセルにおける外周部の殻内および/または中心部の中空内に内包されるようにしたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した触媒などの補助剤を含有させてなる連続相に、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した触媒または界面活性剤などの補助剤を含む混合溶液を分散相として加えて、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、さらに攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応させてシリカマイクロカプセルを合成し、それによって前記芯物質が当該シリカマイクロカプセルにおける外周部の殻内および／または中心部の中空内に内包されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】攪拌操作が、油中水型エマルジョンを形成する際およびテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合の反応初期の液-液状態では高回転での攪拌を行い、当該反応中期の粒子形成段階では攪拌の回転数を段階的に落とし、または、攪拌の回転数を落とした状態で攪拌と攪拌停止を繰り返すパルス攪拌をし、さらに当該反応終期の固-液状態では攪拌を停止してエージングする攪拌操作の組み合わせを行うことにより、収率よくミクロンサイズの複合シリカマイクロカプセルを調製するようにしたことを特徴とする請求項1に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】芯物質が、連続相における有機溶媒に溶解しにくく分散相の水に溶解し易い有機化合物および／または無機化合物のいずれか単独または少なくともこれらの2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法。

【請求項4】補助剤が連続相および／または分散相に可溶な物質で、テトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を促進する触媒作用を有する塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、氷酢酸、ぎ酸、酸性有機化合物、界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法。

【請求項5】反応物質であるテトラアルコキシシランが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランのいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法。

【請求項6】界面活性剤が、カルボン酸塩型、スルホン酸塩型、スルホン酸エステル化塩型、リン酸塩型のアニオン性または両性界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方

法。

【請求項7】水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した補助剤を含有させてなる連続相と、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した補助剤を含む混合溶液とからなる分散相とを混合し、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を起こさせて調製したシリカマイクロカプセルあって、当該シリカマイクロカプセルの外周部の殻内および／または中心部の中空内に芯物質が内包されるように構成してなる複合シリカマイクロカプセルにおいて、内包されている芯物質が、カチオン性有機化合物もしくは両性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせを含むものである場合に、当該複合シリカマイクロカプセルをシリカの等電点より塩基性側の外部環境にすることにより内包する芯物質が複合シリカマイクロカプセル内に固定化した状態となし、逆にシリカの等電点より酸性側の外部環境にすることにより、内包する芯物質のうちカチオン性有機化合物もしくは両性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせの全部または一部が、複合シリカマイクロカプセルから放出されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの芯物質の固定化と徐放作用の制御方法。

【請求項8】水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した補助剤を含有させてなる連続相と、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した補助剤を含む混合溶液とからなる分散相とを混合し、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整した油中水型エマルジョンを形成し、攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を起こさせて調製したシリカマイクロカプセルあって、当該シリカマイクロカプセルの外周部の殻内および／または中心部の中空内に芯物質が内包されるように構成してなる複合シリカマイクロカプセルにおいて、内包されている芯物質のなかにアニオン性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせを含んでいる場合に、当該複合シリカマイクロカプセルに通水することによって、内包する芯物質のうちアニオン性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせの全部または一部が複合シリカマイクロカプセルから放出されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの芯物質の固定化と徐放作用の制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミック原料、クロマトグラフィー用充填剤、センサー、触媒、診断用担体など半導体産業、医療品産業、先端材料産業、環境分析産業など種々の分野に利用することが期待されているミクロンサイズのシリカマイクロカプセル内に、有機化合物や無機化合物などの芯物質を内包した複合シリカマイクロカプセルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にマイクロカプセル (Microcapsule) とは、直径が数 μm から数百 μm で、殻の厚さが1 μm 程度の微小な球形容器で、その内部に液体や固体を内包可能なものをいい、それは内包物質を外部環境から保護する機能を有するもの (例えば感圧複写紙、感圧型接着剤) や、内包物質を外部環境に放出できるような機能を有するもの (例えば、持続放出性医薬品、持続性農薬) などに実際に実用化されており、マイクロカプセルの中に、複数の素材を複合化することによって、さらに多くの応用が可能になることから、マイクロカプセルに関しても複合化技術の確立が要求されている。

【0003】従来報告されているシリカマイクロカプセルの代表的な製造方法として、相分離法、液中乾燥法、スプレードライニング法、界面重合法、in-situ法等数多く報告されている。さらにシリカマイクロカプセルを複合化する場合は、粒子製造後に芯物質を溶解した溶液に含浸させることにより複合化する製造法が主流であった。

【0004】中空の球状シリカ粒子を調製する方法がいくつか報告されており、具体例の第1として、非イオン性界面活性剤であるTween-80とSpan-60とを2対1に混合したベンゼン溶液にケイ酸ナトリウム水溶液を添加してW/O型エマルジョンを調製し、これにアンモニウム塩水溶液を注入してシリカ球形粒子を調製した (中原佳子ら、色材, 61.488(1988))。

【0005】具体例の第2として、非水系ゲル化剤であるN-ラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ジ-n-ブチルアミド (LGBA) とテトラエトキシシラン及びn-デカンとメタノールまたはエタノールをの4成分混合液に、pH13.2のアンモニア水溶液 (5 μl) をマイクロシリンジを用いて滴下し、当該溶液を静置することによって、油/水界面において加水分解と縮重合反応によってシリカ壁膜を形成し、さらにカプセル表面の有機物は熱処理 (焼失) によって除去して、直径約1.5 μm の多孔質中空シリカカプセルを製造する方法 (阿部 正彦ら、色材, 68.542(1995)) が報告されている。

【0006】具体例の第3として、連続相を塩酸水溶液とし、分散相にテトラアルコキシシランとメシチレン ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$) を混合し、界面活性剤にカチオン性のn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用いて水中油型 (Oil in Water型) エマルジョンを形成し、油/水界面において加水分解と縮

重合反応させて中空構造の球状シリカ粒子を製造する方法 (Shact, S. et al, Science, 273, 768 (1996)) がある。

【0007】しかし、いずれもシリカ中空粒子が調製できたというだけで、一段階の反応でシリカマイクロカプセルの中空内部に、シリカと異なる素材を内包した、ミクロンサイズの複合シリカマイクロカプセルを具現化できたとの報告はされていない。特に、前記第2の製造法は、熱処理 (焼失) 工程があるため、内包する芯物質が有機物の場合、熱分解してしまうことが多く、実用的な複合化は困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本件発明者らは、これまでの研究において、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョン (W/O型) に内包された可溶化水をテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合の反応場とすることによりミクロンサイズの球状シリカ粒子をより簡便に且つ効率良く調製することのできる製造方法と、これによって調製される中空構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を開発した (特願平10-16723号)。そこで本発明者らは、先に開発した製造法を応用して、ミクロンサイズのシリカマイクロカプセルの内部に、シリカと異なる素材を芯物質として内包した複合シリカマイクロカプセルの調製を目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための手段として、特許を受けようとする第1発明～第6発明は、当該複合シリカマイクロカプセルの製造方法の発明であり、特許を受けようとする第7発明～第8発明は、当該複合シリカマイクロカプセルに内包されている芯物質の固定化と徐放作用の制御方法の発明である。

【0010】特許を受けようとする第1発明は、水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した触媒などの補助剤を含有させてなる連続相に、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した触媒または界面活性剤などの補助剤を含む混合溶液を分散相として加えて、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、さらに攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応させてシリカマイクロカプセルを合成し、それによって前記芯物質が当該シリカマイクロカプセルにおける外周部の殻内および/または中心部の中空内に内包されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。

【0011】特許を受けようとする第2発明は、攪拌操作が、油中水型エマルジョンを形成する際およびテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合の反応初期の液一液状態では高回転での攪拌を行い、当該反応中期の粒子

形成段階では攪拌の回転数を段階的に落とし、または、攪拌の回転数を落とした状態で攪拌と攪拌停止を繰り返すパルス攪拌をし、さらに当該反応終期の固一液状態では攪拌を停止してエージングする攪拌操作の組み合わせを行うことにより、収率よくミクロンサイズの複合シリカマイクロカプセルを調製するようにしたことを特徴とする第1発明に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。

【0012】特許を受けようとする第3発明は、芯物質が、連続相における有機溶媒に溶解しにくく分散相の水に溶解し易い有機化合物および／または無機化合物のいずれか単独または少なくともこれらの2以上の組み合わせであることを特徴とする第1発明に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。

【0013】特許を受けようとする第4発明は、補助剤が連続相および／または分散相に可溶な物質で、テトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を促進する触媒作用を有する塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、氷酢酸、ギ酸、酸性有機化合物、界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする第1発明に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。尚、上記補助剤は、上記触媒に限定されるものではなく、例えば油滴を分散相中に分散させるための界面活性剤を用いることもある。

【0014】特許を受けようとする第5発明は、反応物質であるテトラアルコキシシランが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランのいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする第1発明に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。

【0015】特許を受けようとする第6発明は、界面活性剤が、カルボン酸塩型、スルホン酸塩型、スルホン酸エステル化塩型、リン酸塩型のアニオン性または両性界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする第1発明に記載する複合シリカマイクロカプセルの製造方法である。

【0016】特許を受けようとする第7発明は、水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した補助剤を含有させてなる連続相と、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した補助剤を含む混合溶液とからなる分散相とを混合し、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場と

してテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を起こさせて調製したシリカマイクロカプセルあって、当該シリカマイクロカプセルの外周部の殻内および／または中心部の中空内に芯物質が内包されるように構成してなる複合シリカマイクロカプセルにおいて、内包されている芯物質が、カチオン性有機化合物もしくは両性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせを含むものである場合に、当該複合シリカマイクロカプセルをシリカの等電点より塩基性側の外部環境にすることにより内包する芯物質が複合シリカマイクロカプセル内に固定化した状態となし、逆にシリカの等電点より酸性側の外部環境にすることにより、内包する芯物質のうちカチオン性有機化合物もしくは両性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせの全部または一部が、複合シリカマイクロカプセルから放出されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの芯物質の固定化と徐放作用の制御方法である。

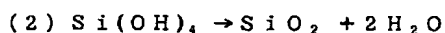
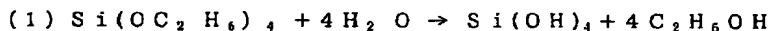
【0017】特許を受けようとする第8発明は、水と界面を形成する極性の低い有機溶媒中に、反応物質であるテトラアルコキシシランと必要に応じて添加した補助剤を含有させてなる連続相と、界面活性剤と、水にあらかじめ芯物質と必要に応じて添加した補助剤を含む混合溶液とからなる分散相とを混合し、水と界面活性剤のモル濃度比が高くなるように調整したうえ、攪拌操作をしながら油中水型エマルジョンを形成し、攪拌操作を調整しながら当該油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場としてテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合反応を起こさせて調製したシリカマイクロカプセルあって、当該シリカマイクロカプセルの外周部の殻内および／または中心部の中空内に芯物質が内包されるように構成してなる複合シリカマイクロカプセルにおいて、内包されている芯物質のなかにアニオン性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせを含んでいる場合に、当該複合シリカマイクロカプセルに通水することによって、内包する芯物質のうちアニオン性有機化合物の単独または少なくとも2種類以上の組み合わせの全部または一部が複合シリカマイクロカプセルから放出されるようにしたことを特徴とする複合シリカマイクロカプセルの芯物質の固定化と徐放作用の制御方法である

【0018】

【実施例】以下、本願発明を実施例に基づいて詳細に説明する。反応物質であるテトラエトキシシランと水とで起こす加水分解および縮重合反応とは、それぞれ次の反応式(1)、(2)で示される。

【0019】

【数式1】



【0020】本発明は、前記加水分解および縮重合反応

を、含水率が20から300の間となるように高く調製した

油中水型エマルジョンを用いた、一段階の反応による新しい製造法によって、簡便に且つ効率良く複合シリカマイクロカプセルを調製するものである。この新しい製造法が有効であることを次のような実験により確認した。

【0021】＜実施例1＞本実施例に使用した出発原料とその仕込み組成を示す。連続相として、反応物質のテトラエトキシシラン200mlと酢酸エチル100mlと、この混合液に対して酢酸 200ppmを触媒として添加して連続相となしたものを用意しておく。分散相として、超純水（ミリポア社製）にそれぞれ芯物質として三種類の有機化合物を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度となるように溶解させたものを分散相として用意し、それぞれの分散相の量は9.0mlとする。芯物質の1は、カチオン性のローダミンB（以下RBと略称する）であり、その2は、カチオン性のメチレンブルー（以下MBと略称する）であり、その3は、アニオン性のエチレンジアミン四酢酸塩（以下EDTA-2Naと略称する）である。更に、界面活性剤として、アニオン性のスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム（AOT）2.5gを用意する。ここで水と界面活性剤のモル濃度比である含水率は $W_o = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}] = 89$ で、合成の温度は23℃一定で行う。

【0022】実施例1に用いた合成装置の概略図は、図1に示した通りである。図中1は、攪拌モーター、図中2は温度コントローラ、図中3は恒温水槽、図中4はタイマーである。恒温水槽3の中に反応槽を装備し、さらに、反応槽の中に攪拌翼5を装備したものである。当該攪拌翼5は6枚羽根ラッシュトン型ディスクタービン翼である。

【0023】発明者らは、前記出発原料と合成装置とを用いて、複合シリカマイクロカプセルの合成作業を次のようにおこなった。図2は、当該合成作業のフローである。まず、連続相として、テトラエトキシシラン（TEOS）と酢酸エチルと酢酸とが混合している連続相に、界面活性剤であるAOTをあらかじめ十分に溶解し、連続攪拌を行っているところに、RBを超純水に溶かした分散相、またはカチオン性のMBを超純水に溶かした分散相、またはEDTA-2Naを超純水に溶かした分散相を投入して、油中水型エマルジョンを調製し加水分解と縮重合反応を開始する。

【0024】また、本発明で複合シリカマイクロカプセルの合成を行うに際しては、攪拌操作が重要な役割を果たしている。具体的には、初め170rpmで5分攪拌を行い、次に攪拌速度を90rpmに下げ、90rpmで2分間攪拌を行い2分間攪拌を停止させるパルス攪拌操作の繰り返しを16時間行い、最後に攪拌を停止させ、エージングを24時間行った。これがミクロンサイズの複合シリカマイクロカプセルを造るためのポイントである。

【0025】合成終了後、ポアサイズ1μmのミリポア社製のメンブレンフィルターを用いて水で洗浄しながら

吸引濾過をおこない回収した。粒子回収後、65℃で24時間真空乾燥を行い、複合シリカマイクロカプセルの生成物とした。その後、水の投入量を基準として、調製された複合シリカマイクロカプセルの収率を確認し、さらに、走査型電子顕微鏡（SEM）により粒子形状及び粒子の径の観察と測定を行った。

【0026】図3の（イ）に、MBを内包した複合シリカマイクロカプセルのSEM写真を示し、図3の（ロ）に、これを意図的に破碎した場合のSEM写真を示す。これより、複合シリカマイクロカプセルの粒子形状は球状で、明らかに中空構造になっていることがわかる。

【0027】RBとEDTA-2Naを内包した複合シリカマイクロカプセルに関しても、それぞれ球状のシリカマイクロカプセルが調製されたことを、SEMによって確認した。

【0028】複合シリカマイクロカプセルの平均粒径と収率は、RBを内包した複合シリカマイクロカプセル（RB-SiO₂）の場合2.3μmで32%であり、MBを内包した複合シリカマイクロカプセル（MB-SiO₂）の場合4.0μmで52.7%で、EDTA-2Naを内包した複合シリカマイクロカプセル（EDTA-SiO₂）の場合は、3.4μmで25%であった。尚、平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）写真より100個の粒径を直接ノギスで求めた。

【0029】複合シリカマイクロカプセルの色は、RBを内包した複合シリカマイクロカプセルがピンク色、MBを内包した複合シリカマイクロカプセルは青色、EDTA-2Naを内包した複合シリカマイクロカプセルは白色であった。

【0030】次に、調製したカチオン性有機化合物のRBとMBを内包したそれぞれの複合シリカマイクロカプセルの固定化能について実験した。図4は、その分析手順を示すフローチャートである。当該複合シリカマイクロカプセルの固定化能の分析手順は、当該カプセルをディスポタイプのカートリッジにそれぞれ0.3g充填し、水洗浄と通気乾燥を行ってコンディショニングし、ミリポア社製の超純水又は、pH2.0の酢酸水溶液を5ml/minで通液し、10ml毎にその溶出液をメスフラスコにとり、それぞれの溶出液のUV-可視スペクトル測定を行った。

【0031】以下、そのUV-可視測定結果を示す。図5は、水を通液した際のUV-測定結果を示し、図6は、pH2の酢酸水溶液を通液した場合の溶出液の可視吸収測定結果を示すものである。RB内包複合シリカマイクロカプセル（RB-SiO₂）およびMB内包複合シリカマイクロカプセル（MB-SiO₂）の溶出液の分析は、それぞれ測定波長として566nmと668nmにおける吸収スペクトルを測定した。その結果、水をMB内包複合シリカマイクロカプセル（MB-SiO₂）に対して通液しても、全く溶出はおこらないが（図

5)、pH2の酢酸水溶液を通液した場合、溶出液にMBに基づく吸収が観察され複合シリカマイクロカプセルからMBの溶出が起きていることを確認した。

【0032】この理由としては、シリカ等電点よりも塩基性の水溶液を通液した場合、負に帯電しているシリカと正に帯電しているMBの静電的な相互作用によって、シリカマイクロカプセルにMBが強く固定化されて溶出が起こらず(図5)、一方pH2の酢酸水溶液のようにシリカの等電点よりも酸性側の水溶液を通液することによって、シリカが正に帯電し、カチオン性有機化合物との静電的な相互作用が消失することによって、MBが溶出したものと考えられる。

【0033】RB内包複合シリカマイクロカプセル(RB-SiO₂)の場合もMB内包複合シリカマイクロカプセルの場合と同様の傾向を示したが、水を通液した場合、RBに基づく小さい吸収が継続的に現われたことから、微量のRBが水によってRB内包複合シリカマイクロカプセル(RB-SiO₂)から溶出し続けることを確認した。従って、RBとMBが、同じカチオン性有機化合物であるにもかかわらず、水を通液した場合の溶出挙動が異なり、MBの方が強くシリカマイクロカプセルに固定化されていることが解った。これは水に溶解している有機化合物の解離に関与している原子が、RBの場合は窒素でMBの場合は硫黄であるが、シリカの酸素原子と硫黄の電気陰性度の差は、シリカの酸素原子と窒素の電気陰性度の差よりも大きく、MBとシリカの静電的な相互作用の方が強く働くために、RBよりもMBの方がシリカマイクロカプセル内に強く固定化されたものとする。

【0034】一方、アニオン性のEDTA-2Naを内包した複合シリカマイクロカプセルの固定化能を測定波長として230nmの吸収を測定したところ、水またはpH2の酢酸水溶液をそれぞれ通液しても、まったく吸収が確認されなかった。これは、図2の調製作業の分離・回収における水洗浄によって、EDTA-2Na複合シリカマイクロカプセルよりEDTA-2Naが洗い流されたためである。これを確認するために、調製作業の分離・回収において水洗浄の代わりに、EDTA-2Naが溶解しにくいエタノール洗浄によって調製したEDTA-2Na複合シリカマイクロカプセル(EDTA-SiO₂)の固定化能の分析をするために水通液したところ、230nmの波長にEDTA-2Naに基づく吸収を確認した。

【0035】この理由としては、負に帯電しているシリカと負に帯電しているアニオン性のEDTA-2Naの静電的な相互作用が存在しないために、容易に水によって溶出したと考えられる。

【0036】<実施例2>本実施例に使用した出発原料とその仕込み組成は、連続相として反応物質のテトラエトキシシラン200 mlおよび酢酸エチル100 mlと、

この混合液に対して酢酸200ppmを触媒として添加して連続相となしたものを用意しておく。分散相として、超純水(ミリポア社製)に芯物質として硫酸鉄(FeSO₄·7H₂O)七水和物5.0×10⁻²mol/lの濃度となるように溶解させたものを用意し、その分散相の投入量は9.0 mlとする。更に、界面活性剤として、アニオン性のスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム2.5gを用意する。ここで水と界面活性剤のモル比である含水率は $W_o = [H_2O] / [AOT] = 89$ 、温度23℃一定で行い、合成装置は実施例1に用いたものと同じ装置を使用した。

【0037】発明者らは、前記出発原料を用いて、複合シリカマイクロカプセルの合成作業を次のようにおこなった。まず、連続相として、テトラエトキシシランと酢酸エチルと酢酸とが混合してなる連続相用混合溶液に、AOTをあらかじめ充分に溶解し、連続攪拌を行っているところに、硫酸鉄(FeSO₄·7H₂O)七水和物を超純水に溶かした分散相用混合溶液を投入して、油中水型エマルジョンを調製し加水分解と縮合反応を開始する。

【0038】また、本実施例においても実施例1で行った攪拌操作と同じ方法を採用した。具体的には、分散相を投入後170rpmで5分間攪拌を行い、次に攪拌速度を90rpmに下げ、90rpmで2分間攪拌を行い2分間攪拌を停止させるパルス攪拌操作の繰り返しを16時間行い、最後に攪拌を停止させるエージングを24時間行った。

【0039】合成終了後、ポアサイズ1μmのミリポア社製のメインプレフィルターを用いてエタノールで洗浄しながら吸引ろ過をおこない回収した。粒子回収後、65℃で24時間真空乾燥を行い、複合シリカマイクロカプセルの生成物とした。その後、水の投入量を基準として調製された複合シリカマイクロカプセルの収率を確認し、さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)により粒子形状の観察及び粒径測定を行った。

【0040】図7に、硫酸鉄(FeSO₄·7H₂O)七水和物の水溶液を分散相に用いて合成した複合シリカマイクロカプセルのSEM写真を示す。これより、複合シリカマイクロカプセルの粒子形状は球状であることがわかる。また、複合シリカマイクロカプセルの平均粒径と収率は、それぞれ4.1μmで60%であった。

【0041】図8には、当該シリカマイクロカプセルの珪素(Si)と酸素(O)と鉄(Fe)の光電子分光分析(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)による深さ方向分析の結果と分析条件を示す。これより、複合シリカマイクロカプセルの中心部ほど、鉄が多く存在していることが明らかである。

【0042】

【効果】叙上のように、本願発明は、連続相の有機溶媒に溶けにくい芯物質を分散相に溶解した状態に混合して

おく簡単な前処理をしておくだけで、あとは高い含水率における油中水型エマルジョン(W/O型)の可溶化水をテトラアルコキシシランの加水分解と縮重合の反応場とする一段階の反応によって、芯物質を内包したミクロンサイズの複合シリカマイクロカプセルを簡単に調製することが出来る。

【0043】このようにして調製された複合シリカマイクロカプセルは、ミクロンサイズの高い球形度をもったシリカ粒子であり、芯物質はその外周部の殻内および／または中空内に内包されている。

【0044】本願発明により、芯物質として、有機化合物および／または無機化合物をシリカマイクロカプセル内包することが可能であることから、数多くの種類の複合シリカマイクロカプセルを調製することが可能である。

【0045】本願発明により調製された複合シリカマイクロカプセルは、次のような特徴を有する。第1に、カチオン性有機化合物は、静電的な相互作用によってシリカマイクロカプセル内に強く固定化される傾向がある。

【0046】第2に、カチオン性有機化合物の中でも、解離に関与する原子とシリカの酸素原子における電気陰性度の差が大きいほど、有機化合物は強く固定化される傾向にある。

【0047】第3に、本願発明により調製された有機化合物複合シリカマイクロカプセルは、pH等の外部環境を変えることによって固定化された状態にしたり、徐放したりする制御が可能である。

【0048】第4に、アニオン性有機化合物は、シリカとの静電的相互作用が存在しないために、水を通液するだけで、容易に溶出がおこる。

【0049】第5に、無機化合物の中で、特に金属陽イオンを含む水溶液を本合成法の反応場とすることによって、シリカマイクロカプセル内に内包させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合シリカマイクロカプセルの製造法に用いる合成装置の一実施例を示す概略図である。

【図2】本発明に係る複合シリカマイクロカプセルの製造法の処理フローである。

【図3】(イ)は、MBを内包した複合シリカマイクロカプセル(MB-SiO₂)を示すSEM写真であり、(ロ)は、MB内包複合シリカマイクロカプセル(MB-SiO₂)を意図的に破砕したSEM写真である。

【図4】複合マイクロカプセルの制御方法である固定化と徐放作用の実験の分析手順を示すフローチャートである。

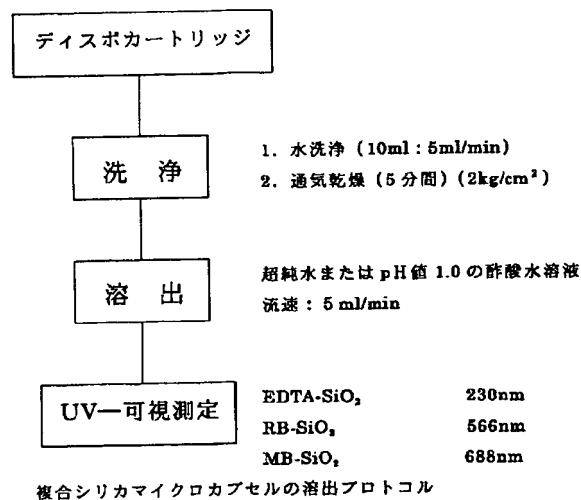
【図5】第8発明の複合マイクロカプセルの制御方法である固定化と徐放作用についての実験で、水を通液した際の可視吸収スペクトル測定結果を示す説明図である。

【図6】複合マイクロカプセルの制御方法である固定化と徐放作用の実験で、pH2の酢酸水溶液を通液した場合の、可視吸収スペクトル測定結果を示す説明図である。

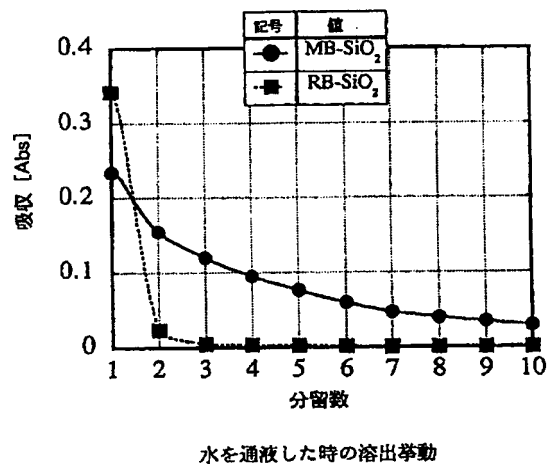
【図7】複合マイクロカプセルの製造法により調製された鉄を内包した複合シリカマイクロカプセルのSEM写真である。

【図8】鉄を内包した複合シリカマイクロカプセルの珪素(Si)と酸素(O)と鉄(Fe)の存在割合について、光電子分光分析による深さ方向分析で調査した結果である。

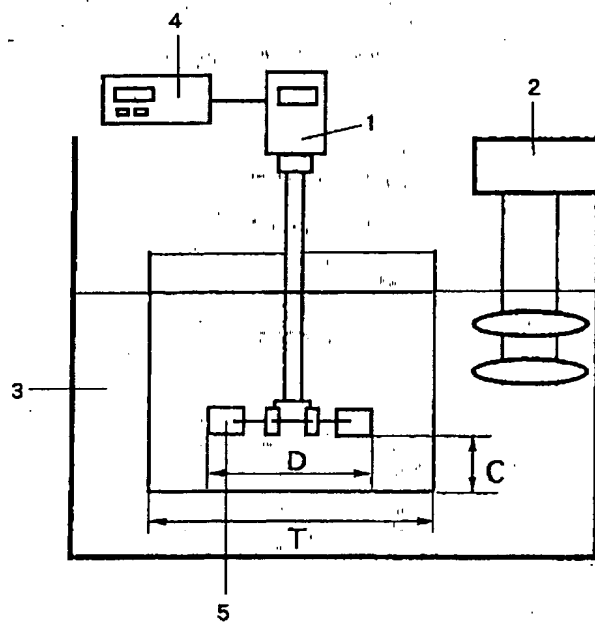
【図4】



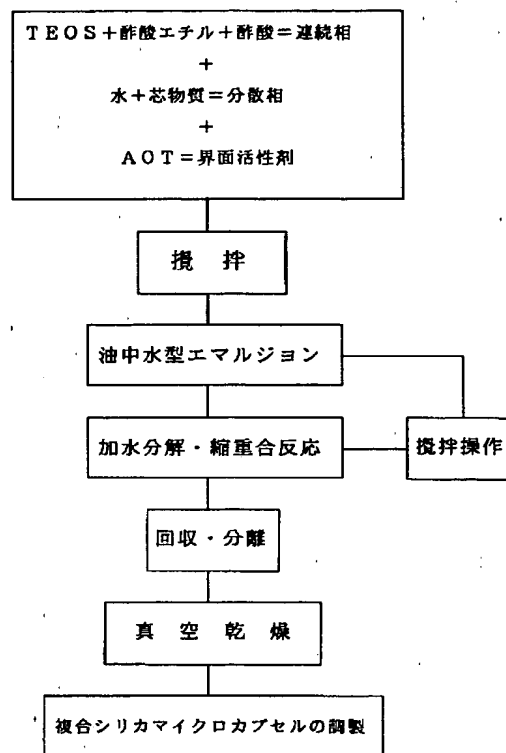
【図5】



【図1】



【図2】

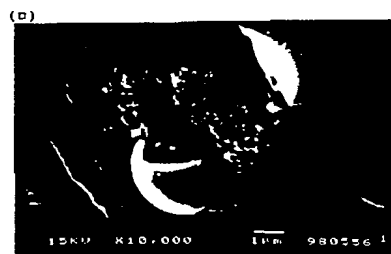


【図3】



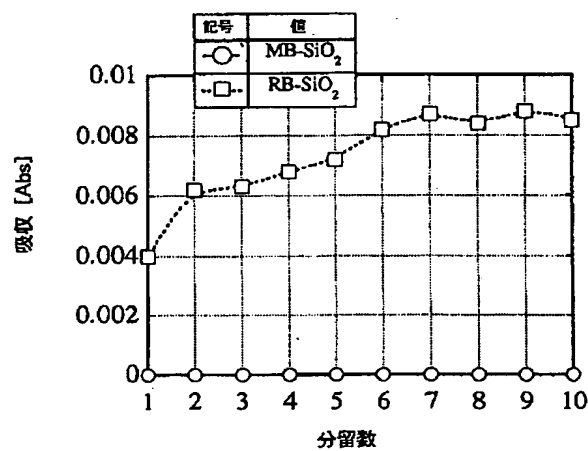
メチレンブルー内包複合マイクロカプセルの走査型顕微鏡写真

収率: 5.2 %
色: 青



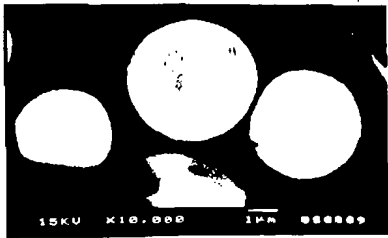
破砕したメチレンブルー内包複合マイクロカプセルの走査型電子顕微鏡写真

【図6】



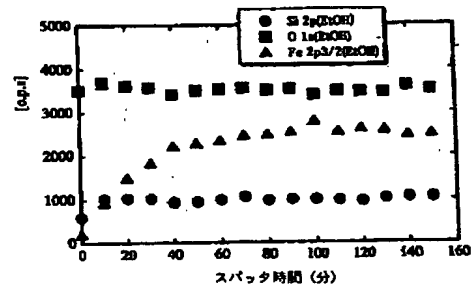
pH = 2 の酢酸水溶液を通過した時の溶出挙動

【図7】



鉄を内包した複合シリカマイクロカプセルの走査型電子顕微鏡写真

【図8】



光電子分光計による深さ方向分析

*光電子分光計 (E S C A) によるスパッタ時間でのケイ素と酸素と鉄の存在割合

(スパッタ時間は3ナノメートル/分)

*MgK α 源のX線 (10kV、30Ma)

*アルゴンイオン (2Kv、20mA) のスパッタリング面積は10mm ϕ

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C076 AA63 AA64 AA67 AA94 DD03F
DD04F DD06F DD29 DD45
DD64 GG23
4G005 AA01 AB13 AB15 BA02 BB02
BB06 BB17 BB24 CA07 DAO4W
DA05Z DA09Y DA14X DB27X
DC26W DC32W DC52W DC55W
DC58Y EA03 EA06
4G072 AA28 AA38 GG03 HH30 JJ11
KK01 MM02 PP17 RR05 UU01
UU07 UU17 UU30